

カオリナイトへのリン酸吸着：  
分散凝集特性の変化と表面錯体モデルによる解析  
Phosphate adsorption on kaolinite:  
Colloidal stability and surface complexation modeling

○小杉重順\*, 石黒宗秀\*, Luuk K. Koopal\*\*  
Shigeyori Kosugi, Munehide Ishiguro and Luuk K. Koopal

## 1. はじめに

農耕地に施肥されたリン酸は土壤中の粘土鉱物に配位子交換反応により化学的に強く吸着され作物に利用されにくい難溶性のリンとなる。鉱物に対するリン酸の吸着反応はこれまで内圏錯体形成反応として表面錯体モデルにより記述されてきた[1]。しかしこれまでのモデルはゲータイトなどの酸化物鉱物・水酸化物鉱物を主に扱っており、カオリナイトなどの層状ケイ酸塩粘土鉱物はあまり扱われてこなかった。また、土壌に対するリン酸の吸着は土壌の負荷電量を増加させ分散性を高めることが知られている[2]。粘土鉱物へのリン酸吸着が分散凝集性に与える影響の評価は、農地からの土の流出とそれによる水域の富栄養化を防止するために重要である。そこで本研究ではカオリナイトを試料にリン酸吸着実験と分散凝集性の測定を行い、表面錯体モデルによる両者の考察を試みた。

## 2. 試料と実験方法

### 2. 1 試料

試料として鹿児島県入来町産のカオリナイトを購入して用いた。過酸化水素水により有機物処理を行ったのち、沈定法によりストークス径で  $2\ \mu\text{m}$  以下の試料を採取した。得られた試料を  $1\text{M}$  の  $\text{NaCl}$  溶液により 3 回以上洗浄し  $\text{Na}$  型カオリナイトとした。その後所定濃度 ( $1,10\text{mM}$ ) の  $\text{NaCl}$  溶液で 5 回以上洗浄し平衡させた。この  $\text{Na}$  平衡後のカオリナイト懸濁液を以降の実験では用いた。洗浄および平衡の過程においては  $\text{HCl}$  または  $\text{NaOH}$  を用いてその都度  $\text{pH}$  を所定  $\text{pH}$  ( $3,4,5,6,7$ ) に調整した。また実験中の温度はすべて  $25^\circ\text{C}$  とした。

### 2. 2 実験方法

$\text{Na}$  平衡後の試料を用いてバッチ法によりリン酸吸着実験と  $\text{Na}^+ \cdot \text{Cl}^-$  吸着量の測定を行った。リン酸吸着実験では遠沈管に  $\text{Na}$  平衡後の試料と所定濃度の  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液を加え 24 時間振とうを行い、振とう前後のリン酸濃度の変化からリン酸吸着量を求めた。リン酸濃度の測定はモリブデン青法により行った。また  $50\text{mM}$  の  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液により  $\text{Na}^+ \cdot \text{Cl}^-$  を脱着させ、脱着液の濃度からこれらの吸着量を測定した。 $\text{Na}$  平衡後の試料およびリン酸吸着後の試料についてゼータ電位の測定と分散凝集性の測定を行った。ゼータ電位の測定には顕微鏡電気泳動法を用い、スモルコフスキー式によりモビリティをゼータ電位に変換した。分散凝集性の測定には動的光散乱法を用いた。凝集初期段階における粒径の経時変化は凝集速度  $k$  に比例する。急速凝集となる条件を  $\text{pH}3$ ,  $\text{NaCl}$  濃度  $1\text{M}$  とし、このときの急速凝集速度  $k_f$  から安定度比  $W$  ( $W = k_f/k$ ) を求めた。

\*北海道大学大学院農学院 (Faculty of Agriculture, Hokkaido University)

\*\*ワーゲニンゲン大学 (Wageningen University) キーワード: カオリナイト, リン酸, 吸着, 分散凝集

### 2. 3 表面錯体モデル

カオリナイトは端面部に pH 依存性の変異荷電を、層面部に永久負荷電を持つと考えられる。本研究ではこれらをそれぞれ独立の反応部位と考え、CD-MUSIC モデル[1]により表面錯体モデルの作成を試みた。

### 3. 結果と考察

図-1 にリン酸吸着量と安定度比の関係を示す。安定度比が大きいほど分散性が高いことを示す。pH4 以下では安定度比は常に 1 に近く、Na<sup>+</sup>濃度・リン酸吸着量に関わらずカオリナイト懸濁液は急速凝集条件にあった。pH5・Na<sup>+</sup>濃度 1mM の条件および pH6-7 の条件でリン酸吸着により分散性が増加した。これはリン酸吸着により表面の負電位が高められたためであると考えられる。同様に pH が増加し変異荷電量が負に増加してゆくことで分散性は増加していった。

図-2 にゼータ電位の測定結果を示した。リン酸の吸着および pH の増加によりゼータ電位が負に増加してゆくことが確かめられた。分散凝集の境となるゼータ電位はおよそ-40mV であり、絶対値がこれ以下ではカオリナイトは急速凝集となった。この-40mV という値は分散凝集性の境としてはかなり大きな値である。これはカオリナイトの表面に変異荷電と永久負荷電の 2 種類の荷電があるためであると考えられる。

pH3 から pH7 までゼータ電位は常に負の値を示した。一方で Na<sup>+</sup>・Cl<sup>-</sup>の吸着量の測定では pH3 において Cl<sup>-</sup>の吸着量が Na<sup>+</sup>の吸着量を上回る、つまり正荷電量が卓越するというという、直観的には矛盾と感ぜられる結果が得られた。表面錯体モデルによりこの結果は定性的に再現された。これもまた変異荷電と永久負荷電の存在のためであると考えられる。

### 4. 引用文献

- [1] Antelo, J., Avena, M. J., Fiol, S., López, R., Arce, F. (2005) : Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface., *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2), p.476-486.
- [2] Pham, D. V., Ishiguro, M., Tran, H. T. T., Sato, T. (2014) : Influence of phosphate sorption on dispersion of a Ferralsol., *Soil Science and Plant Nutrition*, 60(3), p.356-366.

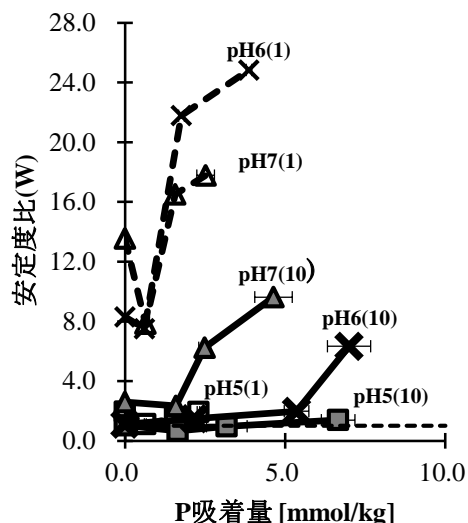


図-1 リン酸吸着量と安定度比の関係  
(1)(10)は Na<sup>+</sup>濃度[mM]を表す  
pH3 および pH4 は図から省略した

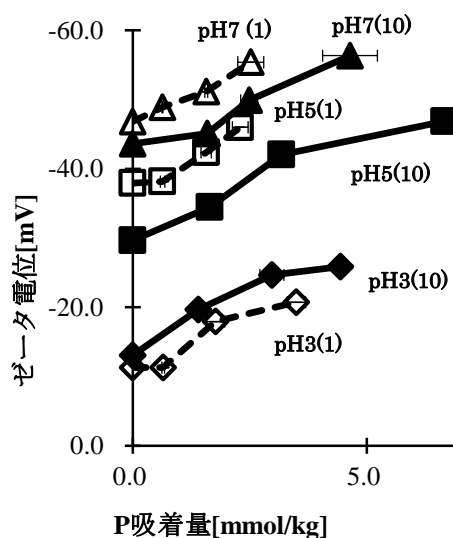


図-2 リン酸吸着量とゼータ電位の関係  
(1)(10)は Na<sup>+</sup>濃度[mM]を表す  
pH4 および pH6 は図から省略した